4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАТОРЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ, СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ СЫРЬЕ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Сборник методических указаний

МУК 4.1.2162—4.1.2176—07

Издание официальное

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О37

О37 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009 — 221с.

1. Сборник подготовлен Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (академик РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); при участии специалистов Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. Разработчики методов указаны в каждом из них.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации, академиком РАМН Г. Г. Онищенко.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 Печ. л. 14

Тираж 100 экз.

Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

Содержание

1. Определение остаточных количеств 2,4-Д в масле кукурузы методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2162-07.....4
2. Определение остаточных количеств галоксифопа-р-метила и галоксифопа-р в воде, галоксифопа-р в почве, зеленой массе растений, клубнях картофеля, корнеплодах сахарной, кормовой и столовой свеклы, семенах и масле льна, рапса, сои, подсолнечника методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2163-07.....17
3. Определение остаточных количеств дифеноконазола в картофеле, моркови и томатах методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2164-07.....42
4. Определение остаточных количеств зета-циперметрина в семенах рапса, масле рапса (горчицы) методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2165-07.....56
5. Определение остаточных количеств ипродиона в огурцах и томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2166-07.....69
6. Определение остаточных количеств каптана и фолпета в воде, почве, каптана в яблоках, фолпета в клубнях картофеля и винограде методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2167-07.....83
7. Определение остаточных количеств клопиралида в капусте, семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2168-07.....99
8. Определение остаточных количеств метамитрона в ботве и корнеплодах столовой и кормовой свеклы методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2169-07.....113
9. Определение остаточных количеств прометрина в семенах кориандра методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2170-07.....125
10. Определение остаточных количеств римсульфурона в клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2171-07.....138
11. Определение остаточных количеств тау-флувалината в зерне и соломе зерновых культур, в ягодах и соке винограда, зеленой массе пастбищных трав, семенах и масле рапса, сои методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2172-07.....147
12. Определение остаточных количеств тиаметоксама в луке, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2173-07.....163
13. Определение остаточных количеств фамоксадона в плодах томатов, ягодах винограда, зеленой массе, семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2174-07.....178
14. Определение остаточных количеств цимоксанила в томатах, винограде, зеленой массе, семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2175-07.....198
15. Измерение концентраций 2,4 D этилгексилового эфира в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2176-07.....212

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации,
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека

Г. Онищенко

« 16 » февраля 2007 г.
Дата введения: с 1 мая 2007 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ КАПТАНА И ФОЛПЕТА В ВОДЕ, ПОЧВЕ, КАПТАНА В ЯБЛОКАХ, ФОЛПЕТА В КЛУБНЯХ КАРТОФЕЛЯ И ВИНОГРАДЕ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Методические указания
МУК 4.1.2167–07

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения массовой концентрации Каптана и Фолпета в воде в диапазоне 0,008 – 0,064 мг/кг; в почве в диапазоне 0,02 – 0,16 мг/кг; Каптана в яблоках и Фолпета в картофеле и винограде в диапазоне 0,02 – 0,16 мг/кг.

Краткая характеристика препарата.

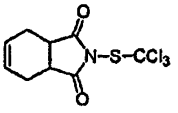
Фирма производитель: Мактешим Аган Индастриз Лтд.

Торговое название: Мерпан, СП (500 г/кг).

Название действующего вещества по ИСО: Каптан.

Название действующего вещества по ИЮПАК: N-трихлор-метилтиоциклогекс-4-ен-1,2-дикарбоксимид.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_9H_8Cl_3NO_2S$;

Молекулярная масса: 300,6;

Агрегатное состояние: кристаллическое вещество;

Цвет, запах: белое вещество, почти без запаха;

Температура плавления: 178° С;

Летучесть (давление паров): <1,3 мПа (при 25°С);

Растворимость: в воде – 3,3 мг/дм^3; в органических растворителях при 26° С (г/кг): ацетоне – 21; хлороформе – 70; ксилоле –20; циклогексане – 23; толуоле – 6,9; этаноле – 2,9; диэтиловом эфире – 2,5; изопропаноле – 1,7; бензоле – 21.

Коэффициент перераспределения в системе октанол : вода: Kow logP – 2,8

Стабильность в водных растворах: нестабилен в щелочной среде. DT_{50} - 32.4 час (pH 5), 8.3 час (pH 7), <2 мин. (pH 10) (20° С).

Отличается высокой реакционной способностью, быстро разрушается в биологических средах и почве.

Краткая токсикологическая характеристика.

Каптан относится к малоопасным веществам по острой оральной ($ЛД_{50}$ для крыс – 9000 мг/кг), дермальной ($ЛД_{50}$ для кроликов более 4500 мг/кг), но к опасным по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ для крыс – 668 мг/м^3). Может вызывать раздражение кожи с сенсибилизацией и слизистых оболочек глаз, имеются ограниченные сведения о канцерогенном эффекте в опытах на животных.

В России для Каптана установлены следующие гигиенические нормативы: ДСД – 0,1 мг/кг массы тела человека; ОДК в почве – 1,0 мг/кг; ПДК в воде водоемов – 0,2 мг/дм^3; МДУ в продукции (мг/кг): содержание вещества не допускается во всех пищевых продуктах (на уровне чувствительности метода контроля).

Область применения. Каптан – контактный фунгицид с неспецифическим местом действия и коротким защитным действием. Высокоэффективен в борьбе с болезнями растений, вызываемыми ложномучнисторяными грибами, в плодовых садах, на виноградниках, в посевах овощных культур и плантациях картофеля.

Зарегистрирован в России под торговым названием Мерпан, СП, 500 г/кг для применения в яблоневых садах против парши с нормой расхода 2 – 3 кг/га.

Краткая характеристика препарата.

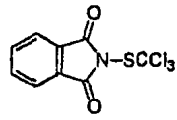
Фирма производитель: Мактешим Аган Индастриз Лтд.

Торговое название: Фольпан, СП (500 г/кг).

Название действующего вещества по ИСО: Фолпет.

Название действующего вещества по ИЮПАК: N-трихлорметилтиофталимид.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_9H_4Cl_3NO_2S$;

Молекулярная масса: 296,6;

Агрегатное состояние: кристаллическое вещество;

Цвет, запах: белое вещество, почти без запаха;

Температура плавления: 177°С;

Летучесть (давление паров): $2,1*10^{-2}$ мПа (при 25°С);

Растворимость: в воде 0,8 мг/дм^3 при комнатной температуре; в органических растворителях при 25°С (г/дм^3): толуоле – 26; метаноле – 3. Коэффициент перераспределения в системе октанол : вода: Kow logP – 3,11.

Стабильность в водных растворах: нестабилен в щелочной среде. DT_{50} - 1.1 час (pH 7), в водных кислых растворах разрушается с DT_{50} 10,5 час при pH – 3,0.

Отличается высокой реакционной способностью, быстро разрушается в биологических средах и почве.

Краткая токсикологическая характеристика.

Фолпет относится к малоопасным веществам по острой оральной ($ЛД_{50}$ для крыс >9000 мг/кг), дермальной ($ЛД_{50}$ для кроликов >4500 мг/кг), но к опасным по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ для крыс – 1890 мг/м^3 при 4 часовой экспозиции). Может вызывать раздражение кожи с сенсибилизацией и слизистых оболочек глаз, проявляет канцерогенный эффект в опытах на животных.

В России для Фолпета установлены следующие гигиенические нормативы: ДСД – 0,01 мг/кг массы тела человека; ОДК в почве – 0,1 мг/кг; ПДК в воде водоемов – 0,04 мг/дм^3;

МДУ в продукции (мг/кг): содержание вещества в картофеле, винограде, плодовых ягодных, томатах не допускается (на уровне чувствительности метода контроля).

Область применения. Фолпет – контактный фунгицид с неспецифическим местом действия и коротким защитным действием. Высокоэффективен в борьбе с болезнями растений, вызываемыми ложномучнисторосяными и мучнисторосяными грибами, в плодовых садах, на виноградниках, в посевах овощных культур и плантациях картофеля.

Зарегистрирован в России под торговым названием Фолпан, СП, 500 г/кг для применения на виноградниках против милдью и плантациях картофеля против фитофтороза и макроспориоза с нормой расхода 2,5 – 3 кг/га.

1. МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА.

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности P = 0,95 не превышает значений, приведенных в Таблице 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1.

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности) ±δ, P=0,95	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
1	2	3	4	5	6
КАПТАН					
Вода	0,008 – 0,01	100	6	17	20
	0,01 – 0,064	50	5	14	18
Почва	0,02 – 0,1	50	9	25	29
	0,1 – 0,16	25	8	23	27

Продолжение таблицы 1.

1	2	3	4	5	6
Яблоки	0,02 – 0,1	50	10	28	31
	0,1 – 0,16	25	8	23	27
ФОЛПЕТ					
Вода	0,008 – 0,01	100	5	14	18
	0,01 – 0,064	50	4	11	14
Почва	0,02 – 0,1	50	8	23	27
	0,1 – 0,16	25	7	20	25
Картофель	0,02 – 0,1	50	10	28	31
	0,1 – 0,16	25	8	23	27
Виноград	0,02 – 0,1	50	8	23	27
	0,1 – 0,16	25	7	20	25

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительные интервалы среднего результата для полного диапазона концентраций (n = 20) приведены в Таблице 2.

Таблица 2.

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата.

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
1	2	3	4	5	6
КАПТАН					
Вода	0,008	0,008 – 0,064	96	5,9	2,3
Почва	0,02	0,02 – 0,16	85	8,5	4,5
Яблоки	0,02	0,02 – 0,16	85	9,2	3,6

Продолжение таблицы 2

ФОЛПЕТ					
Вода	0,008	0,008 – 0,064	97	5,4	2,2
Почва	0,02	0,02 – 0,16	87	7,7	3,1
Картофель	0,02	0,02 – 0,16	85	9,7	3,8
Виноград	0,02	0,02 – 0,16	87	8,3	3,3

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ.

Метод основан на определении Каптана и Фолпета методом газожидкостной хроматографии с использованием детектора постоянной скорости рекомбинации электронов после экстракции данных веществ из исследуемой пробы ацетоном и очистки экстракта путем перераспределения в несмешивающихся жидкостях и с помощью колоночной хроматографии на Флоризиле.

Идентификацию веществ проводят по времени удерживания путем сравнения с аналитическим стандартом, а количественное определение – методом абсолютной калибровки.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Избирательность обеспечивается путем подбора колонки и изменения температуры колонки.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, РЕАКТИВЫ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, И МАТЕРИАЛЫ.

3.1. Средства измерений.

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 20 г не ниже 2-го класса точности ГОСТ – 24104 – 2001.

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 500 г 4-го класса точности ГОСТ – 24104 – 2001.

Колба мерная вместимостью 100 $см^3$ ГОСТ – 1770.

Цилиндры мерные вместимостью 500, 250, 100 $см^3$ ГОСТ – 1770.

Пипетки типа 3 исполнения 1, 1-го класса точности вместимостью 1, 2, 25 $см^3$ ГОСТ 29227.

Микрошприц МШ – 10, ТУ 2.833.106.

Хроматограф газовый Цвет 500 М с детектором постоянной скорости рекомбинации электронов(^{63}Ni) и стеклянной насадочной колонкой длиной 1 м, внутренним диаметром 2мм.

Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы.

Аналитический стандарт Каптана, содержание основного вещества 99,5% фирмы Мактешим Аган Индастриз Лтд.;

Аналитический стандарт Фолпета, содержание основного вещества 99,5% фирмы Мактешим Аган Индастриз Лтд.;

Азот особой чистоты ГОСТ – 9293.

Ацетон ч.д.а. ГОСТ – 2603;

Вода дистиллированная ГОСТ – 6709;

Гексан ч. ТУ 6-09-3375;

Насадка для колонки: 5% ХЕ-60 на Газохроме Q (100-120 меш).

Натрий хлористый ч.д.а., водный раствор массовой концентрации 40 г/дм^3 ГОСТ – 4233;

Флоризил зернением 60 – 100 меш. (Мерк, Германия);

Хлороформ ГОСТ – 2015;

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками

3.3. Вспомогательные устройства и материалы.

Аппарат для встряхивания по ТУ 64-1-1081;

Баня ультразвуковая;

Вата медицинская гигроскопическая ГОСТ – 5556;

Воронка делительная вместимостью 1000 см^3 ГОСТ – 25336;

Воронка лабораторная типа В. ГОСТ – 25336;

Воронка Бюхнера ГОСТ – 9147;

Гомогенизатор высокоскоростной с объемом стакана не менее 200 см^3;

Испаритель ротационный вакуумный ИР-1М ТУ 25-11-917;

Колба плоскодонная исполнения 1 ГОСТ – 25336;

Колба грушевидная с взаимозаменяемым конусом 14/23 вместимостью 100 см^3 ГОСТ – 25336;

Колба остродонная с взаимозаменяемым конусом 14/23 вместимостью 25 $см^3$ ГОСТ – 25336;
Колонка хроматографическая стеклянная для ГЖХ, длина 1 м, внутренний диаметр 3 мм.
Колонка хроматографическая стеклянная длиной 10 см и внутренним диаметром 7 мм;
Колба плоскодонная вместимостью 500 $см^3$ ГОСТ – 25336;
Насос водоструйный ГОСТ – 25336;
Фильтры бумажные обеззоленные (Синяя лента) ГОСТ – 12026;
Допускается использование оборудования с аналогичными или лучшими характеристиками

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ.

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда - по ГОСТ 12.0.004.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ.

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на жидкостном хроматографе.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ.

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

-процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха $(20\pm5)^0$с и относительной влажности не более 80%.

-выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ОПРЕДЕЛЕНИЙ.

7.1. Подготовка растворителей.

Все растворители используют свежеперегнанными. Перегонку растворителей проводят, строго отбирая фракцию, соответствующую по температуре кипения основному веществу.

7.2. Приготовление стандартных и градуировочных растворов Каптана и Фолпета.

Основные растворы Каптана и Фолпета готовят, количественно перенося навески данных веществ массой по 10 мг в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$. В колбы вносят 20 $см^3$ ацетона, содержимое колб перемешивают до полного растворения кристаллов Каптана и Фолпета. Объем содержимого в колбах доводят до метки гексаном, после чего содержимое колб тщательно перемешивают. Получают растворы Каптана и Фолпета массовыми концентрациями 100 $мкг/см^3$(раствор № 1).

Методом последовательного разбавления раствора № 1 гексаном в мерных колбах готовят рабочие растворы с концентрациями Каптана и Фолпета 0,2, 0,4, 0,6, 1,0, 1,3, 1,6 $мкг/см^3$, которые могут храниться в холодильнике не более 10 сут.

Основные и градуировочные растворы Каптана и Фолпета хранят в холодильнике. Срок годности основных растворов – 4 мес., градуировочных растворов – 1 мес.

7.3. Установление градуировочной характеристики.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Каптана и Фолпета в растворе устанавливают методом абсолютной калибровки по стандартным растворам с концентрациями 0,2, 0,4, 0,6, 1,0, 1,3 и 1,6 $мкг/см^3$.

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа вводят по 5 $мм^3$ каждого градуировочного раствора Каптана и Фолпета и хроматографируют в условиях п.

9.3. Проводят не менее 3 параллельных измерений и находят среднее значение площади хроматографического пика для каждой концентрации. По полученным данным строят градуировочный график зависимости площади хроматографического пика в мВ от концентрации Каптана и Фолпета в растворе в мкг/см^3

7.4. Подготовка колонки для очистки экстракта.

Колонка для очистки экстракта готовится непосредственно в процессе испытания. На дно колонки помещают ватный тампон, на который насыпают слой сернокислого натрия толщиной 5 мм и суспензию Флоризила (насыпной объем – 4 см^3) в 20 см^3 смеси гексан-хлороформ (1:1). Не позволяя просохнуть верхней кромке Флоризила, на него насыпают слой сернокислого натрия толщиной 10 мм. Через колонку последовательно пропускают 30 см^3 смеси гексан-хлороформ (1:1) и 40 см^3 смеси гексан-хлороформ (8:2). В момент достижения растворителем верхней кромки слоя сернокислого натрия колонка готова к внесению экстракта.

7.5. Проверка хроматографического поведения Каптана и Фолпета на колонке для очистки экстракта.

Хроматографическое поведение Каптана и Фолпета проверяют каждый раз при использовании новой партии Флоризила. Для этого в подготовленную по п. 7.4. колонку вносят 2 см^3 раствора Каптана и Фолпета в смеси гексан-хлороформ (8:2) массовой концентрацией 50 мкг/см^3. Раствору дают впитаться в фильтрующий слой, после чего через колонку пропускают 40 см^3 смеси гексан-хлороформ (8:2) со скоростью не более 5 см^3/мин, элюат отбрасывают. Через колонку пропускают 70 см^3 хлороформа, отбирая фракции элюата объемом по 10 см^3. Каждую отобранную фракцию упаривают на ротационном испарителе в остродонной колбе до объема около 1 см^3.

Сухой остаток в отгонной колбе растворяют в 2 см^3 гексана и исследуют на газовом хроматографе по п. 9.3. При обнаружении Каптана и Фолпета в последних двух фракциях элюата в методику очистки экстракта по п. 9.2. вносят соответствующие коррективы.

7.6. Подготовка газохроматографической колонки.

Готовую насадку (5% ХЕ-60 Газохроме Q зернением 100-120 меш) засыпают в стеклянную колонку и уплотняют под вакуумом. Колонку устанавливают в термостат хроматографа, не подсоединяя к детектору, и кондиционируют при температуре термостата колонок 240^{0}С и расходе газа-носителя 40 см^3/мин в течение 8 – 10 часов.

8. ОТБОР ПРОБ И ХРАНЕНИЕ.

Отбор проб производится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов" (№ 2051-79 от 21.08.79), а также ГОСТ 7176-85 «Картофель свежий продовольственный заготовляемый и поставляемый. ТУ», ГОСТ 27572-74 «Яблоки свежие для промышленной переработки. ТУ», ГОСТ 25896-83 «Виноград свежий столовый. ТУ».

Отобранные пробы воды, сырой почвы и продукции с высокой влажностью хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике при температуре не выше $+4^0$С не более 3-х суток.

Для длительного хранения пробы почвы подсушиваются при комнатной температуре в отсутствие прямого солнечного света. Сухие почвенные образцы могут храниться в течение года.

Для длительного хранения растительные образцы замораживаются и хранятся в холодильнике при -18^0 С до 2-х лет.

9. ПРОВЕДЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЙ.

9.1. Экстракция.

9.1.1. Вода.

Пробу воды объемом 50 $см^3$ переносят в делительную воронку и экстрагируют Каптан или Фолпет гексаном двумя порциями по 20 мл при встряхивании в течение 1 мин. Объединенный экстракт фильтруют через слой (10 г) безводного сульфата натрия и упаривают на ротационном испарителе до объема около 1 $см^3$, остаток растворителя удаляют в токе азота. Сухой остаток перерастворяют в 2,0 $см^3$ гексана и используют для хроматографического анализа.

9.1.2. Почва.

Пробу почвы массой 20 г помещают в плоскодонную колбу и заливают 60 $см^3$ ацетона. Содержимое колбы встряхивают на аппарате для встряхивания в течение 20 мин или выдерживают на ультразвуковой бане в течение 5 мин, после чего фильтруют на воронке Бюхнера через бумажный фильтр под вакуумом. Фильтр с осадком переносят в коническую кол-

бу, куда добавляют 60 см^3 ацетона. Содержимое колбы интенсивно встряхивают в течение 2 мин, после чего фильтруют аналогичным образом. Экстракты объединяют.

Объединенный фильтрат переносят в цилиндр вместимостью 250 см^3, объем содержимого в цилиндре доводят до 150 см^3 ацетоном. Отбирают из цилиндра в делительную воронку 75 см^3 ацетонового экстракта. Туда же добавляют 300 см^3 раствора хлорида натрия массовой концентрацией 40 г/дм^3 и 50 см^3 гексана. Содержимое воронки интенсивно встряхивают в течение 1 мин, после разделения фаз отбирают верхний гексановый слой. Экстракцию повторяют, используя свежую порцию гексана объемом 50 см^3. Экстракты объединяют.

Объединенный экстракт фильтруют через слой (10 г) безводного сульфата натрия и упаривают на ротационном испарителе до объема около 1 см^3, остаток растворителя в концентраторе удаляют в токе азота. Далее проводят определение, как указано в разделе 9.2.

9.1.3. Клубни картофеля, яблоки и ягоды винограда.

Навеску гомогенизированной пробы растительного материала массой 20 г помещают в коническую колбу, куда добавляют 75 см^3 ацетона. Содержимое колбы встряхивают на аппарате для встряхивания в течение 20 мин, после чего фильтруют на воронке Бюхнера через бумажный фильтр под вакуумом. Фильтр с осадком переносят в коническую колбу, куда добавляют 75 см^3 ацетона. Содержимое колбы встряхивают на аппарате для встряхивания в течение 20 мин или выдерживают на ультразвуковой ванне в течение 5 мин, после чего фильтруют аналогичным образом. Объединенный фильтрат переносят в цилиндр вместимостью 250 см^3, объем содержимого в цилиндре доводят до 200 см^3 ацетоном.

В делительную воронку объемом 1000 см^3 вносят 100 см^3 ацетонового экстракта, 400 см^3 раствора хлорида натрия массовой концентрацией 40 г/дм^3 и 60 см^3 гексана. Содержимое воронки интенсивно встряхивают в течение 1 мин, после разделения фаз отбирают верхний гексановый слой. Экстракции повторяют, используя свежую порцию гексана объемом 60 см^3. Объединенный экстракт обезвоживают в плоскодонной колбе добавлением 20 г безводного сульфата натрия и упаривают на ротационном испарителе до объема около 1 см^3. Остаток растворителя в отгнанной колбе удаляют в токе азота.

9.2. Очистка экстракта.

Сухой остаток в отгонной колбе растворяют в 2 см^3 смеси гексан-хлороформ (8:2) и переносят в подготовленную по п. 7.4. колонку. Обмывают колбу еще 2 см^3 смеси (Общий объем смеси 4 см^3) и ее также наносят на колонку. Экстракту дают впитаться в фильтрую-

щий слой, после чего через колонку пропускают 40 см^3 смеси гексан-хлороформ (8:2) со скоростью не более 5 см^3/мин, элюат отбрасывают. В колонку вносят 50 см^3 смеси гексан-хлороформ (1:1). После прекращения выхода элюата из колонки его упаривают на ротационном испарителе в остродонной колбе до объема около 1 см^3, остаток растворителя удаляют в токе азота. Сухой остаток в колбе перерастворяют в 1 см^3 гексана при анализе почвы или 2 см^3 при анализе растительного материала и используют для хроматографического анализа.

9.3. Условия хроматографирования.

Условия хроматографирования:

Хроматограф Цвет 500 М с детектором постоянной скорости рекомбинации электронов. Рабочая шкала электрометра $64*10^{10}$. Скорость движения ленты самописца 3 мм/мин.

Колонка стеклянная длиной 1 м, внутренний диаметром 2 мм. Носитель – Газохром Q зернением 100 – 120 меш, неподвижная фаза – 5% ХЕ-60.

Температура термостата колонок – 190^{0}С, детектора – 300^{0}С, испарителя - 120^{0}С.

Скорость расхода газа-носителя – 40 см^3/мин.

Объем пробы, вводимый в испаритель – 5 мм^3, абсолютное время удерживания Каптана – 4,3 мин, Фолпета – 3,8 мин.

Линейный диапазон детектирования данных веществ – 1 – 8 нг.

При обнаружении на хроматографе пика со временем удерживания, соответствующим времени удерживания пика Каптана и Фолпета в градуировочных растворах, определяют его высоту и по градуировочному графику находят соответствующую ей массу Каптана и Фолпета. Если высота пика данного из анализируемых веществ превышает верхнее значение градуировочного графика, экстракт разбавляют гексаном, фиксируют новое значение объема экстракта и проводят его повторный хроматографический анализ.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Для определения содержания Каптана и Фолпета в пробах методом ГЖХ используют следующую формулу:

$$X = \frac{Sпр \cdot A \cdot V \cdot D}{100 \cdot Sст \cdot m} \times P$$

где X - содержание Каптана (Фолпета) в пробе, мг/кг;

Sст - площадь пика стандарта, мВ;

Sпр - площадь пика образца, мВ;

A - концентрация стандартного раствора, мкг/см^3;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

m - масса анализируемого образца, г;

D - фактор разбавления, учитывающий взятие аликвот в ходе определения.

P - содержание Каптана (Фолпета) в аналитическом стандарте, %.

11. ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (1):

$$\frac{2\cdot|X_1 - X_2|\cdot 100}{(X_1 + X_2)} \leq r \qquad (1)$$

где X_1, X_2- результаты параллельных определений, мг/кг;

r- значение предела повторяемости (таблица 1), при этом $r = 2.8\ \sigma_r$.

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предел повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результат анализа представляют в виде:

$(\bar{X} \pm \Delta)$ мг/кг при вероятности P= 0.95,

где $\bar{X}$- среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг;

Δ - граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$\Delta = \delta * X/100$,

δ - граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, таблица 1), %.

В случае если содержание компонента меньше нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

*«содержание вещества в пробе менее 0,02мг/кг»**

** - 0.02 мг/кг - предел обнаружения.*

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$C_д = \Delta_{л,\bar{X}} + \Delta_{л,\bar{X}'}$,

где, $\pm \Delta_{л,\bar{X}}$ ($\pm\Delta_{л,\bar{X}'}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно) мг/кг, при этом:

$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta$,

где Δ - граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$\Delta = \delta * X/100$,

δ - граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, таблица 1), %.

Результат контроля процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$К_к = \bar{X}' - \bar{X} - C_д$,

где $\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11), содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце и концентрация добавки, соответственно, мг/кг;

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$К = \sqrt{\Delta^2_{л,\bar{X}} + \Delta^2_{л,\bar{X}'}}$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($К_к$) с нормативом контроля (К).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$|К_к| \le К, \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости:

Расхождение между результатами измерений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R)

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le R \qquad (3)$$

где X_1, X_2 – результаты измерений в двух разных лабораториях, мг/кг;

R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, таблица 1), %.

14. РАЗРАБОТЧИКИ

Калинин В.А., профессор, канд. с-х. наук., Довгилевич Е.В., ст.н.сотр., канд. биол.наук, Калинина Т.С., ст.н. сотр., канд. с-х. наук, Довгилевич А.В., ст.н.сотр., канд.хим.наук.

Российский государственный аграрный университет - МСХА имени К.А. Тимирязева. Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов».

Адрес: 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1.

Телефон: (495) 976-37-68, факс: (495) 976- 43-26.

Цимбалаев С.Р., Есютина Г.С. – Всероссийский научно-исследовательский институт консервной и овощесушильной промышленности – ВНИИКОП.

Адрес: 142700, г. Видное Московской области, ул. Школьная, 78.

gost.e-ecolog.ru